

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-177466

(43)公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 01 N	3/08	ZAB B		
	3/10	ZAB Z		
	3/24	ZAB C		
	3/28	ZAB		
		301 C		

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全7頁) 最終頁に続く

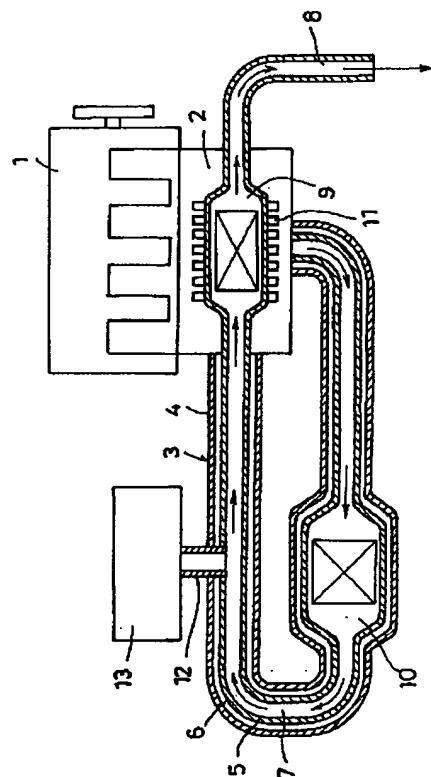
(21)出願番号	特願平6-324502	(71)出願人 000130189 株式会社コスモ総合研究所 東京都港区芝浦1丁目1番1号
(22)出願日	平成6年(1994)12月27日	(71)出願人 000105567 コスモ石油株式会社 東京都港区芝浦1丁目1番1号
		(72)発明者 宮本 勝見 埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ スモ総合研究所研究開発センター内
		(72)発明者 田畠 光紀 埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ スモ総合研究所研究開発センター内
		(74)代理人 弁理士 牧野 逸郎
		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ディーゼルエンジン用熱交換型脱硝装置

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 排ガス中の窒素酸化物を還元除去するのみならず、排ガスに含まれる炭化水素、一酸化炭素、煤塵等をも低減することができるディーゼルエンジン用熱交換型脱硝装置の提供。

【構成】 ディーゼルエンジン1の排気マニホールド2から外部に二重管3を設け、外管4と内管5の間を排気マニホールドに連通する排ガスの流通路6とすると共に、二重管の内管を排ガス案内管7とし、排ガス案内管から排気マニホールドの内部を経て外部に延びる排気管8に形成し、排気マニホールドの内部で排ガス案内管内に一酸化二窒素を窒素に還元する第1の還元触媒を有する第1の反応部9を構成すると共に、排気マニホールドの外部で排ガス案内管内に窒素酸化物を一酸化二窒素に還元する第2の還元触媒を有する第2の反応部10を構成し、第1と第2の反応部の間に排ガス案内管に還元剤を供給する還元剤供給管12を接続すると共に、排ガス案内管の第1の反応部の外周面に煤塵燃焼触媒11を取付ける。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ディーゼルエンジンの排気マニホールドからその外部に外管がループ状の二重管を設け、外管と内管との間を上記排気マニホールドに連通する排ガスの流通路とともに、この二重管の内管を排ガス案内管とし、この排ガス案内管から排気マニホールドの内部を経て排気マニホールドの外部に延びる排気管に形成し、上記排気マニホールドの内部で上記排ガス案内管内に一酸化二窒素を窒素に還元する第1の還元触媒を有せしめて、第1の反応部に構成すると共に、前記排気マニホールドの外部で前記排ガス案内管内に窒素酸化物を一酸化二窒素に還元する第2の還元触媒を有せしめて、第2の反応部に構成し、前記第1の反応部と上記第2の反応部との間に前記排ガス案内管に還元剤を供給する還元剤供給管を接続すると共に、前記排ガス案内管の第1の反応部の外周面に煤塵燃焼触媒を取付けてなることを特徴とするディーゼルエンジン用熱交換型脱硝装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ディーゼルエンジンからの排ガス中の窒素酸化物を還元除去するのみならず、排ガスに含まれる炭化水素、含酸素有機化合物、一酸化炭素、煤塵等をも低減することができるディーゼルエンジン用熱交換型脱硝装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ディーゼルエンジンからの排ガスに含まれる環境汚染物質である窒素酸化物は、人体にも非常に有害であることから、排ガスからその量を低減することが強く要請されており、従来、種々の脱硝装置が提案され、開発されている。例えば、特開平6-50133号公報には、ディーゼルエンジンからの排ガスの温度が十分に高い排気マニホールドの内部に窒素酸化物還元触媒を設置すると共に、シリンダーカバーの排気出口に還元剤の投入弁を設けて、各シリンダーから排出される高温の排ガスに同期して還元剤を投入し、排ガスと還元剤をよく混合して触媒を通過させ、かくして、触媒の表面上で比較的高い温度を保持するようにしたディーゼルエンジン用脱硝装置が提案されている。この装置によれば、還元剤として用いるアンモニア（又は尿素のようなアンモニア誘導体）と燃料中の硫黄分との反応が起こり難くなるので、触媒の閉塞という問題を引き起こすことなく、触媒上で十分に窒素酸化物を還元することができる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の技術では、このように、窒素酸化物を還元するのに必要な温度を得るために、排ガスの温度が最も高い排気マニホールドの内部（350～400℃）に触媒を設けて、窒素酸化物を還元している。しかし、このように、排気マニホールドの内部に触媒をそのまま、露出して設けるときは、高温の

排ガスによって触媒が熱劣化し、また、煤塵が触媒に付着し、更に、エンジンの振動等の影響を直接受けるために触媒が破損する等の虞れがある。そして、万一、このようにして、触媒が破損した場合には、その破片が排気ターピンを直撃し、ターピンを破損して、エンジンの出力低下やエンジンの停止等を起こす危険性がある。また、煤塵自体が触媒に付着して、排気圧損が増大することもあり得る。

【0004】本発明は、従来のディーゼルエンジン用脱硝装置における上述したような種々の問題を解決するためになされたものであつて、触媒への煤塵の付着による排気圧損の増大を招くことなく、窒素酸化物還元触媒の破損等による上述した種々の障害を未然に回避して、長期間にわたって安定した脱硝性能を維持することができるディーゼルエンジン用熱交換型脱硝装置を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によるディーゼルエンジン用熱交換型脱硝装置は、ディーゼルエンジンの排気マニホールドからその外部に外管がループ状の二重管を設け、外管と内管との間を上記排気マニホールドに連通する排ガスの流通路とともに、この二重管の内管を排ガス案内管とし、この排ガス案内管から排気マニホールドの内部を経て排気マニホールドの外部に延びる排気管に形成し、上記排気マニホールドの内部で上記排ガス案内管内に一酸化二窒素を窒素に還元する第1の還元触媒を有せしめて、第1の反応部に構成すると共に、前記排気マニホールドの外部で前記排ガス案内管内に窒素酸化物を一酸化二窒素に還元する第2の還元触媒を有せしめて、第2の反応部に構成し、前記第1の反応部と上記第2の反応部との間に前記排ガス案内管に還元剤を供給する還元剤供給管を接続すると共に、前記排ガス案内管の第1の反応部の外周面に煤塵燃焼触媒を取付けてなることを特徴とする。

【0006】以下に一実施例を示す図1に基づいて、本発明によるディーゼルエンジン用熱交換型脱硝装置を詳細に説明する。

【0007】本発明によるディーゼルエンジン用熱交換型脱硝装置においては、ディーゼルエンジン1の排気マニホールド2からその外部に外管がループ状の二重管3を設け、その外管4と内管5との間を上記排気マニホールドに連通する排ガスの流通路6とともに、上記二重管の内管を排ガス案内管7とする。この排ガス案内管は、排気マニホールドの内部を経て排気マニホールドの外部に延びる排気管8に形成されている。上記排ガスの流通路は、排気マニホールドに連通しており、ディーゼルエンジンからの排ガスは、この流通路を流通し、後述するように、排ガス案内管内に構成した第1及び第2の反応部と熱交換し、これら第1及び第2の反応部に所要の反応温度を与える。

【0008】上記排気マニホールドの内部で上記排ガス案内管内に一酸化二窒素を窒素に還元する第1の還元触媒を有せしめて、第1の反応部9に構成すると共に、前記排気マニホールドの外部で前記排ガス案内管内に窒素酸化物を一酸化二窒素に還元する第2の還元触媒を有せしめて、第2の反応部10に構成する。

【0009】第2の反応部の第2の還元触媒は、白金からなり、ディーゼルエンジンからの排ガス中の窒素酸化物を主として一酸化二窒素に還元するものである。第1の反応部の第1の還元触媒は、貴金属や卑金属酸化物からなり、還元剤の存在下、窒素酸化物として主として一酸化二窒素を含む第2の反応部からの排ガスを窒素に還元するものである。第1及び第2の還元触媒については、後述する。

【0010】従って、第1の反応部は、ディーゼルエンジンからの排ガスの温度が最も高い排気マニホールドの内部(350~400°C)に配設されている。更に、排ガス案内管の外周面には、煤塵燃焼触媒11が取付けられていて、ディーゼルエンジンからの排ガスに含まれる煤塵は、この煤塵燃焼触媒との接触によって燃焼される。この煤塵燃焼触媒は、第1の反応部を構成する排ガス案内管の外周面に、例えば、フィン状に形成されていることが好ましい。

【0011】かくして、本発明の装置によれば、一酸化二窒素を窒素に還元する第1の反応部に必要な反応温度(200~700°C、好ましくは、300~500°C)がディーゼルエンジンからの排ガスと上記煤塵の燃焼熱によって与えられる。また、このようにして、排ガスに含まれる煤塵が燃焼されて、第1の反応部に付着することができなくなるので、排ガスと第1の反応部との熱交換の効率を高く維持することができる。

【0012】また、第2の反応部も、排ガス案内管内に設けられていて、前記排ガス流通路を流通する排ガスによって、所要の反応温度(150~500°C、好ましくは、200~400°C)が与えられる。

【0013】このようにして、本発明による熱交換型脱硝装置においては、触媒を排気マニホールドの内部に露出して配設せず、排ガス案内管内に設けるので、触媒に対する急激な熱衝撃や煤塵の付着等を避けることができ、触媒の耐久性を向上させることができる。

【0014】本発明によれば、前記排ガス案内管内において、前記第2の反応部と第1の反応部の間、即ち、第2の反応部の下流側、第1の反応部の上流側に還元剤供給管12が接続されていて、後述するような還元剤を排ガス中に供給する。この還元剤供給管は、適宜の還元剤供給装置13から排ガス案内管内の排ガスに還元剤を加えるものである。このようにして、還元剤を加えられた排ガスは、第1の反応部に導かれて、前述したように、一酸化二窒素が窒素に還元される。この還元剤と排ガスを均一に混合するために、還元剤供給管と第1の反応部

との間の管内に適宜の邪魔板(図示せず)を設置してもよい。

【0015】従って、このような脱硝装置によれば、従来の装置におけるように、高温のディーゼルエンジンからの排ガス(350~400°C)が直接に触媒層に接触することがなく、しかも、高温の排ガスと媒塵の燃焼による燃焼熱を利用して、第1の反応部に必要な反応温度を確保することができ、触媒に対する高温の排ガスによる直接的な熱劣化が起こらず、また、媒塵が触媒に付着せず、かくして、触媒の耐久性が大幅に向上するのである。

【0016】本発明において、二重管、反応部、邪魔板等を構成するための材料は、特に制限されるものではないが、第1及び第2の反応部は、例えば、11~13Cr系フェライトステンレス鋼(例えば、SUH409、SUS410L等)から構成するのが好ましい。

【0017】本発明において、第1の反応部に用いる第1の還元触媒は、活性アルミナ、シリカ、ジルコニア等からなる多孔質のハニカム状担体に、白金、パラジウム、ルテニウム等の貴金属、ランタン、セリウム、銅、鉄、モリブデン等の卑金属酸化物、三酸化コバルトランタン、三酸化鉄ランタン、三酸化鉄コバルトストロンチウム等のペロブスカイト型結晶構造物の触媒成分を単独にて、又は2種以上の混合物を組み合わせて担持させてなるものが用いられる。

【0018】これらの触媒成分の担持量は、貴金属では、担体に対して、通常、0.01~5.0重量%、好ましくは、0.1~1.0重量%の範囲である。卑金属酸化物では、担体に対して、通常、5.0~70重量%、好ましくは、20~40重量%の範囲である。

【0019】第2の反応部に用いる第2の還元触媒は、アルカリ金属やアルカリ土類金属等の不純物の少ない高純度アルミナ粉からなるハニカム担体上に、白金を0.1~1.0重量%、好ましくは、0.3~0.7重量%の範囲で含浸法にて担持させたものが用いられる。

【0020】更に、媒塵燃焼触媒は、好ましくはフィン状に形成した金属からなる担体に白金及びビスマスをそれぞれ0.1~1.0重量%、好ましくは、0.3~0.7重量%の範囲にて担持させてなる構造物とし、これを第1の反応部を構成する排ガス案内管の外周面に取付ける。ここに、上記金属担体としては、通常、アルミニウム特殊めっきフェライトステンレス鋼からなるメタルメッシュフィルターと呼ばれるものを好ましく用いることができる。

【0021】本発明の装置において、第1の反応部における触媒反応温度は、通常、200~700°C、好ましくは、300~500°Cの範囲であり、第2の反応部における触媒反応温度は、通常、150~500°C、好ましくは、200~400°Cの範囲である。また、第1の反応部における空間速度(SV)は、通常、20000

~150000 hr<sup>-1</sup>、好ましくは、50000~100000 hr<sup>-1</sup>の範囲であり、第2の反応部における空間速度(SV)は、通常、10000~250000 hr<sup>-1</sup>、好ましくは、20000~100000 hr<sup>-1</sup>の範囲である。

【0022】本発明においては、還元剤として、炭化水素や含酸素有機化合物が好ましく用いられる。炭化水素としては、気体状のものでは、例えば、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブチレン等を挙げることができ、液体状のものでは、ペンタノン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、オクテン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の単一成分の炭化水素や、ガソリン、灯油、軽油、重油等の鉱油系炭化水素油が挙げられる。

【0023】また、含酸素有機化合物としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、オクチルアルコール等のアルコール類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、油脂類等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類を挙げができる。これらの炭化水素や含酸素有機化合物は、単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。更に、炭化水素の1種以上と含酸素有機化合物の1種以上とを併用してもよい。

【0024】本発明の装置によるディーゼルエンジンからの排ガスの脱硝処理に際して、ディーゼルエンジンからの排ガス中の燃料の未燃焼乃至不完全燃焼生成物としての炭化水素や含酸素有機化合物、或いは所謂パティキュレート類等も還元剤として有効であり、これらを還元剤の一部又は全部として用いることによって、排ガスに含まれるこれら未燃焼乃至不完全燃焼生成物やパティキュレート類等をも効率よく除去することができる。

【0025】このように、本発明によれば、第1の反応部と第2の反応部を上述したように組み合わせることによって、ディーゼルエンジンからの排ガスの有する熱を有効に利用しつつ、その排ガスに含まれる窒素酸化物を効率よく、窒素と水とに還元することができる。

【0026】即ち、第2の反応部においては、アルミナ担体に白金を担持させてなる触媒を用いて、比較的低温において、即ち、好ましくは、200~400℃において、排ガスに含まれる窒素酸化物を主として一酸化二窒素に還元し、次いで、より高い反応温度を確保することができる第1の反応部において、即ち、好ましくは、300~500℃において、前記触媒を用いて、還元剤の存在下に、上記一酸化二窒素を窒素に接触還元処理し、このように、得られる反応温度に応じて、その反応温度で高い活性を有するような適切な窒素酸化物還元触媒を用いて、窒素酸化物を段階的に還元するので、排ガスに含まれる窒素酸化物を効率よく還元除去することができるのである。

【0027】更に、本発明によれば、排ガスに含まれる未燃焼生成物である煤塵、一酸化炭素、炭化水素類、含酸素有機化合物等も、前記煤塵燃焼触媒によって、相当量が水と二酸化炭素に燃焼(酸化)される。そして、煤塵等の未燃焼生成物の燃焼が不十分であって、排ガスと共に下流側に流れた場合、最終的に第1の反応部において、二酸化窒素を窒素に還元するための還元剤として消費されるので、結果として、煤塵等の未燃焼生成物は、殆どが排ガスから除去される。

【0028】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0029】(第1の反応部に用いる触媒の調製)アルカリ金属やアルカリ土類金属等の不純物が少ない高純度アルミナ粉からハニカム状担体を作成し、この担体にパラジウム、白金、酸化銅又は酸化モリブデンを含浸法にて0.5重量%担持させて、触媒A-1(パラジウム)、A-2(白金)、A-3(銅)及びA-4(モリブデン)を調製した。

(第2の反応部に用いる触媒の調製)高純度アルミナ粉からなるハニカム状担体に含浸法にて白金を0.5重量%担持させて、触媒B-1を調製した。

(煤塵燃焼触媒の調製)メタルメッシュフィルターを担体とし、これに白金及びビスマスをそれぞれ0.5重量%ずつ担持させて、触媒C-1を調製した。

【0030】実施例1

(脱硝装置の性能評価試験)前記触媒A-1からA-4、B-1及びC-1を備えた本発明の装置について、下記条件にてディーゼルエンジン実排ガスによる脱硝性能の評価試験を行なった。

【0031】排ガス中の窒素酸化物の除去率は、第2の反応部の入り口の排ガスと第1の反応部の出口の排ガスにおけるそれぞれの窒素酸化物濃度を測定し、[(第2の反応部の入り口における窒素酸化物濃度-第1の反応部の出口における窒素酸化物濃度) / (第2の反応部の入り口における窒素酸化物濃度)] × 100(%)にて求めた。

【0032】(A) 試験条件

(1) ディーゼルエンジンの試験条件及び実排ガスの組成  
エンジン仕様 4200cc直噴ディーゼルエンジン

使用燃料 軽油(硫黄分約0.2重量%)

エンジン回転数 2000 rpm

エンジン負荷 10~25 kgm

煤塵排出量 約80~130 mg/Nm<sup>3</sup>

一酸化炭素 180~250 ppm

二酸化炭素 5~6%

酸素 11~15%

全炭化水素 300~500 ppm

7

8

窒素酸化物	250~750 ppm
硫黄酸化物	25~40 ppm
水	6~8%
(2) 空間速度	
第1の反応部	50000 hr <sup>-1</sup>
第2の反応部	20000 hr <sup>-1</sup>
(3) 反応温度	
第1の反応部	300℃、350℃又は400℃

\* 第2の反応部 200℃、250℃又は300℃  
(4) 試験時間 10時間  
【0033】(B) 試験結果  
表1に示す還元剤を用いて、ディーゼルエンジン実排ガスに1000~3000 ppm添加して、前記排ガス組成下で窒素酸化物を接触還元した。結果を表1に示す。  
【0034】  
\* 【表1】

第1反応部の触媒	還元剤	窒素酸化物の窒素への転化率(%)		
		反応温度 (第1反応部/第2反応部、℃/℃)		
		300/200	350/250	400/300
A-1	プロピレン	56.3	72.3	67.8
	プロパン	51.4	66.3	62.4
	メタン	52.5	58.6	60.2
A-2	プロピレン	52.2	64.5	63.3
	プロパン	41.8	60.7	57.7
	メタン	43.3	53.7	56.4
A-3	プロピレン	18.6	32.4	34.8
	プロパン	15.6	28.7	30.7
	メタン	13.9	25.5	28.4
A-4	プロピレン	22.5	31.2	35.4
	プロパン	17.3	27.6	30.7
	メタン	18.0	25.6	28.8

## 【0035】(C) 媒塵燃焼試験

30※2に示す。

媒塵の除去率は、排気マニホールド内の媒塵量(A)と【0036】

排気管内の媒塵量(B)とを測定し、式 [(A-B)/A] × 100 (%) によって計算して求めた。結果を表※2

経過時間(hr)	1	2	3	5
媒塵除去率(%)	51.2	50.8	52.5	51.6

経過時間(hr)	7	8	10
媒塵除去率(%)	50.9	49.7	51.7

## 【0037】比較例1

排気マニホールド外部の排気管の後方(下流)に第2の反応部及び第1反応部をこの順序にて配設し、実施例1で高活性を示した触媒A-1及びB-1の組合せと触媒A-2及びB-1の組み合わせを用いて、試験を行

なった結果を表3に示す。試験条件は、第1の反応部における触媒反応温度を除いて、実施例1と同である。

## 【0038】

【表3】

第1反応部の触媒	還元剤	窒素酸化物の窒素への転化率(%)		
		反応温度 (第1反応部/第2反応部、℃/℃)		
		165/200	218/250	234/300
A-1	プロピレン	3.2	8.5	15.3
	プロパン	3.0	8.2	12.6
	メタン	2.4	8.3	13.0
A-2	プロピレン	5.7	12.2	16.3
	プロパン	5.1	13.5	14.7
	メタン	3.8	11.8	13.6

【0039】この方法によれば、本発明の方法に比較して、第1の反応部において十分な反応温度を得ることができないので、窒素酸化物の窒素への転化率が著しく低い。

#### 【0040】

【発明の効果】以上のように、本発明によるディーゼルエンジン用熱交換型脱硝装置は、ディーゼルエンジンの排気マニホールドからその外部にこれに連通する二重管を設け、この二重管の内管を排ガス案内管とし、排気マニホールドの内部で上記排ガス案内管内に一酸化二窒素を窒素に還元する第1の還元触媒を有せしめて、第1の反応部に構成すると共に、前記排気マニホールドの外部で前記排ガス案内管内に窒素酸化物を一酸化二窒素に還元する第2の還元触媒を有せしめて、第2の反応部に構成した点に重要な特徴を有する。

【0041】従って、かかる本発明による脱硝装置によれば、従来の装置におけるように、高温の排ガス(350~400℃)が直接に還元触媒に接触することがなく、しかも、高温の排ガスと媒塵燃焼によって発生する反応熱を利用して、触媒を備えた第1の反応部との熱交換によって、必要とする触媒反応の温度(350℃前後)を得ることができるので、触媒に対する高温排ガスによる直接的な熱劣化が起こらず、また、媒塵等が触媒に付着せず、かくして、触媒の耐久性が大幅に向上す

る。

【0042】更に、第2の反応部において必要な反応温度が200~250℃であるので、排気ターピンの後段に配設することができるので、排気ターピンの破損の虞れもなく、かくして、ターボチャージャー付きのディーゼルエンジンにも用いることができる。更に、このように、本発明によれば、排ガス案内管内に排ガスの流れ方向に前述したように第1の反応部と第2の反応部を配設して組み合わせると共に、第1の反応部の外周面に媒塵燃焼触媒を取付けることによって、排ガスの温度と媒塵燃焼触媒における燃焼温度とを有効に利用しつつ、排ガスに含まれる窒素酸化物のみならず、燃料の未燃焼物である媒塵ほか、炭化水素類や一酸化炭素類等をよく除去することができる。

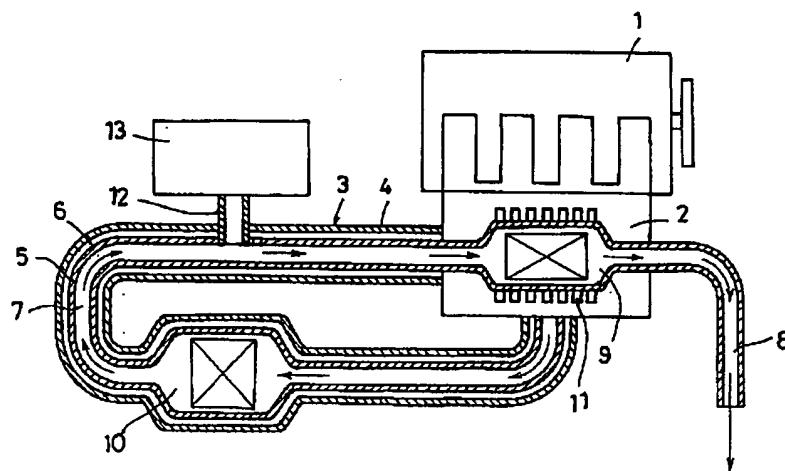
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】は、本発明によるディーゼルエンジン用熱交換型脱硝装置の一実施例を示す要部断面図である。

#### 【符号の説明】

1…ディーゼルエンジン、2…排気マニホールド、3…二重管、4…外管、5…内管、6…排ガスの流通路、7…排ガス案内管、8…排気管、9…第1の反応部、10…第2の反応部、11…媒塵燃焼触媒、12…還元剤供給管、13…還元剤供給装置。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
F 01 N	3/28	G		
7/08		A		

(72)発明者 吉成 知博  
埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ  
スマ総合研究所研究開発センター内